

JP2002049156

**Title:
POSITIVE TYPE PHOTORESIST COMPOSITION**

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive type photoresist composition having improved marginal resolving power, development defects, linearity and dry etching resistance. **SOLUTION:** The positive type photoresist composition contains a polymer having repeating units with specified two acetal structures and having solubility in an alkali developing solution increased by decomposition under the action of an acid, a compound which generates the acid when irradiated with active light or radiation and a solvent.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-49156

(P2002-49156A)

(43)公開日 平成14年2月15日 (2002.2.15)

(51)Int.Cl.⁷
G 0 3 F 7/039
C 0 8 F 212/14
C 0 8 K 5/00
5/16
13/08

識別記号
6 0 1

F I
G 0 3 F 7/039
C 0 8 F 212/14
C 0 8 K 5/00
5/16
13/08

テ-マコ-ト^{*}(参考)
6 0 1 2 H 0 2 6
4 J 0 0 2
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 30 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-234733(P2000-234733)

(22)出願日 平成12年8月2日 (2000.8.2)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 藤森 亨

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(72)発明者 丹 史郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57)【要約】

【課題】 限界解像力、現像欠陥、リニアリティ及びドライエッキング耐性の4点で良化したポジ型フォトレジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 特定の2種のアセタール構造を有する繰り返し単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大するポリマー、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び溶剤を含有するポジ型フォトレジスト組成物。

【0013】上記式中、Lは、水素原子、置換されていてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。Zは、置換されていてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。

L'は、Lと同義である。Wは、Zと同義である。ZとL、WとL'は、互いに結合して5又は6員環を形成してもよい。ただし、ZとWが同一となることはない。

【0014】(2) Wが、脂環式基又は芳香族基を有する基であることを特徴とする上記(1)記載のポジ型フォトレジスト組成物。

(3) 更に、(d)シリコン系及び／またはフッ素系界面活性剤を含むことを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

(4) 更に、(e) 塩基性化合物を含むことを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

[0015]

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、上記一般式(I)、(II)及び(III)で表される繰り返し単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大するポリマー(a)、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物(b)及び溶剤(c)を少なくとも含有する。

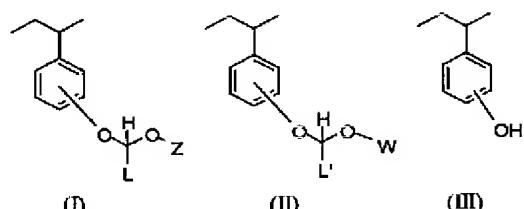
【0016】以下、本発明のポジ型フォトレジスト組成物に配合される各成分について説明する。

(a) 上記一般式 (I)、(II) 及び (III) で表される繰り返し単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大するポリマー (以下、「酸分解性ポリマー (a)」ともいう)

【0017】本発明で使用される酸分解性ポリマー(a)は、下記一般式(I)、(II)及び(III)で表される繰り返し単位を有する。

〔0018〕

〔化3〕



【0019】上記式中、Lは、水素原子、置換されてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。Zは、置換されていてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。L'は、Lと同義である。Wは、Zと同義である。ZとL、WとL'は、互いに結合して5又は6員環を形成してもよい。ただし、ZとWが同一となることはない。

【0020】上記一般式におけるL、L'、Z及びWのアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などの炭素数1～20個の直鎖、分岐あるいは環状のものが挙げられる。

【0021】L、L'、Z及びWのアルキル基が有する好ましい置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、チオフェンカルボニルオキシ基、チオフェンメチルカルボニルオキシ基、ピロリドン残基等のヘテロ環残基などが挙げられ、好ましくは、炭素数12以下である。

【0022】置換基を有するアルキル基として、例えはシクロヘキシリエチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基、アルキルカルボニルオキシエチル基、アリールカルボニルオキシエチル基、アラルキルカルボニルオキシエチル基、アルキルオキシメチル基、アリールオキシメチル基、アラルキルオキシメチル基、アルキルオキシエチル基、アリールオキシエチル基、アラルキルチオメチル基、アリールチオメチル基、アラルキルチオエチル基、アリールチオエチル基、アラルキルチオエチル基等が挙げられる。

【0023】これらの基におけるアルキルは特に限定されないが、鎖状、環状、分岐状のいずれでもよく、更に前述のアルキル基、アルコキシ基等の置換基を有してもよい。

【0024】上記アルキルカルボニルオキシエチル基の例としては、シクロヘキシリカルボニルオキシエチル基、*t*-ブチルシクロヘキシリカルボニルオキシエチル基、*n*-ブチルシクロヘキシリカルボニルオキシエチル基等を挙げることができる。

【0025】アリールも特に限定されないが、一般的にフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基のような炭素数6～14のものが挙げられ、更に前述のアルキル基、アルコキシ基等の置換基を有してもよい。上記アリールオキシエチル基の例としては、フェニルオキシエチル基、シクロヘキシリルフェニルオキシエチル基等を挙げることができる。

【0026】アラルキルも特に限定されないが、ベンジル基などを挙げることができる。上記アラルキルカルボニルオキシエチル基の例としては、ベンジルカルボニルオキシエチル基等を挙げることができる。

【0027】一般式におけるL、L'、Z及びWのアルキル基としては、例えば、置換又は未置換のベンジル基、置換又は未置換のフェネチル基などの炭素数7～15個のものを挙げることができる。

【0028】アラルキル基への好ましい置換基としてはアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシリル基、アシリアルミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基等が挙げられ、置換基を有するアラルキル基としては、例えば、アルコキシベンジル基、ヒドロキシベンジル基、フェニルチオフェニル基等を挙げることができる。L、L'、ZまたはWとしてのアラルキル基が有しうる置換基の炭素数の範囲は、好ましくは12以下である。

【0029】ZとL、あるいはWとL'が互いに結合して形成する5又は6員環としては、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロフラン環等が挙げられる。本発明における酸分解性ポリマー(a)は、ZとWが同一となることはない。本発明において、好ましくはWが脂環式基又は芳香族基を有する基であることが好ましい。この場合、Zは、直鎖状あるいは分岐状のアルキル基であることが好ましい。これにより、本発明の効果が一層顕著になる。ここで、脂環式基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデカニル基等の炭素数5個～12個のものが好ましい。また、芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6個～16個のものが好ましく、これらの基はたとえば、メチルフェニル基、エチルフェニル基などのように更に置換基を有していてもよい。これらの脂環式基又は芳香族基は、そのものでWに相当する基として成り立ってもよいが、アルキレン基や他の連結基を有していてもよい。Wの脂環式基又は芳香族基を有する基としては、フェノキシエチル基、シクロヘキシルフェノキシエチル基、シクロヘキシルチオエチル基、t-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、n-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、シクロヘキサン-4-イルフェノキシエチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルエチル基、フェネチル基、ベンジル基が好ましい。Zの直鎖状あるいは分岐状のアルキル基としては、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、t-ブチル基等が好ましい。上記のように置換アルキル基や置換アラルキル基は末端にフェニル基やシクロヘキシル基のような嵩高い基を導入することで、更にエンジラフネスの向上も認められる。

【0030】酸分解性ポリマー(a)は、全繰り返し単位中、一般式(I)で表される繰り返し単位を5～60モル% (好ましくは、5～30モル%)、一般式(I-I)で表される繰り返し単位を5～60モル% (好ましくは、5～30モル%)、一般式(I-III)で表される繰り返し単位を20～80モル% (好ましくは、40～80モル%) 含有することが好ましく、必要に応じて併せて他の繰り返し単位を含有してもよい。酸分解性ポリマー(a)中の、一般式(I)で表される繰り返し単位と一般式(I-I)で表される繰り返し単位の含有比率

((I) : (I-I))は、好ましくは0.10:1～1:0.10であり、より好ましくは0.25:1～1:0.25である。

【0031】本発明の酸分解性ポリマー(a)は、例えばフェノール性水酸基を有するポリマーを、好ましくは有機溶媒に溶解し、系中の水分を共沸蒸留等の手法で脱水した後、2種以上のアルキルビニルエーテル化合物及び酸触媒を添加してアセタール化反応を行い、フェノール性水酸基に所望のアセタール基を導入することにより得ることができる。

【0032】上記フェノール性水酸基を有するポリマーとしては、ヒドロキシスチレン類の重合体が好ましく、t-ブチルアクリレートもしくはt-ブチルメタクリレート等の酸分解性の(メタ)アクリレートとの共重合体であってもよい。

【0033】また、酸分解性ポリマー(a)のアルカリ溶解性を調節する目的で、フェノール性水酸基を有するポリマーに非酸分解性基を導入することもできる。非酸分解性基の導入方法としては、スチレン類、非酸分解性の(メタ)アクリル酸エステル類、非酸分解性の(メタ)アクリル酸アミド類を共重合する方法や、ヒドロキシスチレン類の水酸基を非酸分解性の置換基で保護する方法が好ましい。

【0034】上記非酸分解性基の置換基としては、アセチル基、メシリ基、トルエンスルホニル基等が好ましいが、これらに限定されるものではない。

【0035】上記スチレン類としては、スチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、ヨードスチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、メトキシスチレン、エトキシスチレン、フェニルスチレン、t-ブチルスチレン、t-ブトキシスチレン等があげられるが、スチレン、メチルスチレン、t-ブチルスチレン、t-ブトキシスチレンが特に好ましい。

【0036】上記非酸分解性の(メタ)アクリル酸エステル類としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸グリシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル等があげられる。

【0037】非酸分解性の(メタ)アクリル酸アミド類としては、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸フェニルアミド、(メタ)アクリル酸イソプロピルアミド等があげられる。

【0038】更に、共重合可能なモノマーとしては、例えば、マレイン酸誘導体、無水マレイン酸誘導体、(メタ)アクリロニトリル、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、酢酸ビニル等を挙げることができる。

【0039】上述したように、酸分解性ポリマー(a)のアルカリ溶解性を調節し、そのアルカリ現像性を損な

わないので、上記フェノール性水酸基を有するポリマーに共重合成分及び／又は非酸分解性基を導入することが可能であるが、一般的にはフェノール性水酸基を有するポリマーを構成する成分のうちヒドロキシスチレン類成分が60モル%以上、好ましくは70モル%以上占めることがドライエッキング耐性や感度の点で望ましい。

【0040】上記幹ポリマー（フェノール性水酸基を有するポリマー）の重量平均分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、ポリスチレン換算分子量（ M_w ）として測定することができ、好ましくは2000～200,000であり、2,500～30,000が特に好ましい。分子量が200,000を超えると溶解性が劣り解像力が低下する傾向にある。

【0041】アセタール化反応に用いるアルキルビニルエーテル化合物としては、下記一般式（A）で表される化合物が望ましい。R¹—O—CH=CH₂ 一般式（A）式中、R¹は置換基を有してもよい鎖状アルキル基、置換基を有してもよい環状アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、又は置換基を有してもよいアラルキル基を表す。

【0042】上記R¹の置換基を有してもよい鎖状アルキル基としては、好ましくは炭素数1～20、さらに好ましくは炭素数1～18の、直鎖状であっても分岐状であってもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、t-ペンチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、t-ヘキシル基、n-ヘプチル基、i-ヘプチル基、t-ヘプチル基、n-オクチル基、i-オクチル基、t-オクチル基、n-ノニル基、i-ノニル基、t-ノニル基、n-デシル基、i-デシル基、t-デシル基、n-ウンデシル基、i-ウンデシル基、n-ドデシル基、i-ドデシル基、n-トリデシル基、i-トリデシル基、n-テトラデシル基、i-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、i-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、i-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、i-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、i-オクタデシル基、n-ノナデシル基、i-ノナデシル基等を挙げができる。これらの置換基は、下記に示す置換基によって置換されていてもよい。

【0043】上記R¹の置換基を有してもよい環状アルキル基としては、好ましくは炭素数3～20、さらに好ましくは炭素数3～18の、20までの炭素数で環を形成する場合でも置換基を有した環状アルキルでもよく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペニチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリデシル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロペンタデシル基、シクロヘキサデシル基、シクロヘプ

タデシル基、シクロオクタデシル基、シクロノナデシル基、4-シクロヘキシルシクロヘキシル基、4-n-ヘキシルシクロヘキシル基、ペントニルシクロヘキシル基、ヘキシルオキシシクロヘキシル基、ペントニルオキシシクロヘキシル基等を挙げることができる。ここに挙げた以外の置換環状アルキル基も上記範囲内であれば使用できることができる。これらの置換基は、下記に示す置換基によって置換されていてもよい。

【0044】上記R¹の置換基を有していてもよいアリール基としては、好ましくは炭素数6～30、好ましくは炭素数6～25の、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、プロピルオキシフェニル基、4-シクロペンチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-シクロヘプテニルフェニル基、4-シクロオクタニルフェニル基、2-シクロペンチルフェニル基、2-シクロヘキシルフェニル基、2-シクロヘプテニルフェニル基、2-シクロオクタニルフェニル基、3-シクロペンチルフェニル基、3-シクロヘキシルフェニル基、3-シクロオクタニルフェニル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、4-シクロオクタニルオキシフェニル基、2-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-シクロオクタニルオキシフェニル基、3-シクロヘキシルオキシフェニル基、3-シクロオクタニルオキシフェニル基、4-n-ペニルフェニル基、4-n-ヘキシルフェニル基、4-n-ヘプテニルフェニル基、4-n-オクタニルフェニル基、2-n-ペニルフェニル基、2-n-ヘキシルフェニル基、2-n-オクタニルフェニル基、3-n-ペニルフェニル基、3-n-ヘキシルフェニル基、3-n-オクタニルフェニル基、2, 6-ジ-イソプロピルフェニル基、2, 3-ジ-イソプロピルフェニル基、2, 4-ジ-イソプロピルフェニル基、3, 6-ジ-t-ブチルフェニル基、2, 3-ジ-t-ブチルフェニル基、2, 4-ジ-t-ブチルフェニル基、2, 6-ジ-n-ブチルフェニル基、2, 3-ジ-n-ブチルフェニル基、2, 4-ジ-n-ブチルフェニル基、3, 4-ジ-n-ブチルフェニル基、2, 6-ジ-i-ブチルフェニル基、2, 3-ジ-i-ブチルフェニル基、2, 4-ジ-i-ブチルフェニル基、3, 4-ジ-i-ブチルフェニル基、2, 6-ジ-t-アミルフェニル基、2, 3-ジ-t-アミルフェニル基、2, 4-ジ-t-アミルフェニル基、3, 4-ジ-

—t—アミルフェニル基、2, 6—ジ—i—アミルフェニル基、2, 3—ジ—i—アミルフェニル基、2, 4—ジ—i—アミルフェニル基、3, 4—ジ—i—アミルフェニル基、2, 6—ジ—n—ペンチルフェニル基、2, 3—ジ—n—ペンチルフェニル基、2, 4—ジ—n—ペンチルフェニル基、3, 4—ジ—n—ペンチルフェニル基、4—アダマンチルフェニル基、2—アダマンチルフェニル基、4—イソボロニルフェニル基、3—イソボロニルフェニル基、2—イソボロニルフェニル基、4—シクロペンチルオキシフェニル基、4—シクロヘキシルオキシフェニル基、4—シクロヘプテニルオキシフェニル基、4—シクロオクタニルオキシフェニル基、2—シクロペンチルオキシフェニル基、2—シクロヘキシルオキシフェニル基、2—シクロヘプテニルオキシフェニル基、2—シクロオクタニルオキシフェニル基、3—シクロペンチルオキシフェニル基、3—シクロヘキシルオキシフェニル基、3—シクロヘプテニルオキシフェニル基、3—シクロオクタニルオキシフェニル基、4—n—ペンチルオキシフェニル基、4—n—ヘキシルオキシフェニル基、4—n—ヘプテニルオキシフェニル基、4—n—オクタニルオキシフェニル基、2—n—ペンチルオキシフェニル基、2—n—ヘキシルオキシフェニル基、2—n—ヘプテニルオキシフェニル基、2—n—オクタニルオキシフェニル基、2, 3—ジ—i—イソプロピルオキシフェニル基、2, 4—ジ—i—イソプロピルオキシフェニル基、3, 4—ジ—i—イソプロピルオキシフェニル基、2, 6—ジ—t—ブチルオキシフェニル基、2, 3—ジ—t—ブチルオキシフェニル基、2, 4—ジ—n—ブチルオキシフェニル基、3, 4—ジ—t—ブチルオキシフェニル基、2, 6—ジ—n—ブチルオキシフェニル基、2, 3—ジ—i—ブチルオキシフェニル基、2, 4—ジ—i—ブチルオキシフェニル基、3, 4—ジ—i—ブチルオキシフェニル基、2, 6—ジ—t—アミルオキシフェニル基、2, 3—ジ—t—アミルオキシフェニル基、2, 4—ジ—t—アミルオキシフェニル基、3, 4—ジ—t—アミルオキシフェニル基、2, 6—ジ—i—アミルオキシフェニル基、2, 3—ジ—i—アミルオキシフェニル基、3, 4—ジ—i—アミルオキシフェニル基、2, 6—ジ—n—ペンチルオキシフェニル基、2, 3—ジ—n—ペンチルオキシフェニル基、2, 4—ジ—n—ペンチルオキシフェニル基、3, 4—ジ—n—ペンチルオキシフェニル基、4—アダマンチルオキシフェニル基、3—アダマンチルオ

キシフェニル基、2—アダマンチルオキシフェニル基、4—イソボロニルオキシフェニル基、3—イソボロニルオキシフェニル基、2—イソボロニルオキシフェニル基、等が挙げられこれらは上記範囲内であればさらに置換してもよく上記例以外の置換基に限定されない。これらの置換基は、下記に示す置換基によって置換されてもよい。

【0045】R¹の置換基を有してもよいアラルキル基としては、好ましくは炭素数7～30、さらに好ましくは炭素数8～25の、例えば、フェニルエチル基、トリルフェニルエチル基、キシリルフェニルエチル基、エチルフェニルエチル基、プロピルフェニルエチル基、4—シクロペンチルフェニルエチル基、4—シクロヘキシルフェニルエチル基、4—シクロヘプテニルフェニルエチル基、4—シクロオクタニルフェニルエチル基、2—シクロペンチルフェニルエチル基、2—シクロヘキシルフェニルエチル基、2—シクロヘプテニルフェニルエチル基、2—シクロオクタニルフェニルエチル基、3—シクロペンチルフェニルエチル基、3—シクロヘキシルフェニルエチル基、3—シクロヘプテニルフェニルエチル基、3—シクロオクタニルフェニルエチル基、4—シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、4—シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、4—シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、2—シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、2—シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、2—シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、3—シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、3—シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、3—シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、4—n—ペンチルフェニルエチル基、4—n—ヘキシルフェニルエチル基、4—n—ヘプテニルフェニルエチル基、4—n—オクタニルフェニルエチル基、2—n—ペンチルフェニルエチル基、2—n—ヘキシルフェニルエチル基、2—n—ヘプテニルフェニルエチル基、2—n—オクタニルフェニルエチル基、3—n—ペンチルオキシフェニル基、3—n—ヘキシルオキシフェニル基、3—n—ヘプテニルオキシフェニル基、3—n—オクタニルオキシフェニル基、2, 6—ジ—i—イソプロピルオキシフェニル基、2, 3—ジ—i—イソプロピルオキシフェニル基、2, 4—ジ—i—イソプロピルオキシフェニル基、3, 4—ジ—i—イソプロピルオキシフェニル基、2, 6—ジ—t—ブチルオキシフェニル基、2, 3—ジ—t—ブチルオキシフェニル基、2, 4—ジ—n—ブチルオキシフェニル基、3, 4—ジ—n—ブチルオキシフェニル基、2, 6—ジ—t—アミルオキシフェニル基、2, 3—ジ—t—アミルオキシフェニル基、2, 4—ジ—t—アミルオキシフェニル基、3, 4—ジ—t—アミルオキシフェニル基、2, 6—ジ—i—アミルオキシフェニル基、2, 3—ジ—i—アミルオキシフェニル基、3, 4—ジ—i—アミルオキシフェニル基、2, 6—ジ—n—ペンチルオキシフェニル基、2, 3—ジ—n—ペンチルオキシフェニル基、2, 4—ジ—n—ペンチルオキシフェニル基、3, 4—ジ—n—ペンチルオキシフェニル基、4—アダマンチルオキシフェニル基、3—アダマンチルオ

エチル基、2, 3-ジ-*i*-ブチルフェニルエチル基、2, 4-ジ-*i*-ブチルフェニルエチル基、3, 4-ジ-*i*-ブチルフェニルエチル基、2, 6-ジ-*t*-アミルフェニルエチル基、2, 3-ジ-*t*-アミルフェニルエチル基、2, 4-ジ-*t*-アミルフェニルエチル基、2, 6-ジ-*i*-アミルフェニルエチル基、2, 3-ジ-*n*-ペンチルフェニルエチル基、2, 4-ジ-*n*-ペンチルフェニルエチル基、2, 4-ジ-*n*-ペンチルフェニルエチル基、3, 4-ジ-*n*-ペンチルフェニルエチル基、4-アダマンチルフェニルエチル基、3-アダマンチルフェニルエチル基、2-アダマンチルフェニルエチル基、4-イソボロニルフェニルエチル基、3-イソボロニルフェニルエチル基、2-イソボロニルフェニルエチル基、4-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、4-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、4-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、2-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、2-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、2-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、2-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、3-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、3-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、3-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、3-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、4-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、4-*n*-ヘキシルオキシフェニルエチル基、4-*n*-オクタニルオキシフェニルエチル基、2-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、2-*n*-ヘキシルオキシフェニルエチル基、2-*n*-ヘプテニルオキシフェニルエチル基、2-*n*-オクタニルオキシフェニルエチル基、3-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、3-*n*-ヘキシルオキシフェニルエチル基、3-*n*-ヘプテニルオキシフェニルエチル基、3-*n*-オクタニルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-*i*-ソプロピルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-*i*-ソプロピルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*i*-ソプロピルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-*n*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-*n*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*n*-ブチルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*n*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-*i*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-*i*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-

1-ブチルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-i-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-t-アミルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-t-アミルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-t-アミルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-t-アミルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-i-アミルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-i-アミルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-i-アミルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-i-アミルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-n-ベンチルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-n-ベンチルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-n-ベンチルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-n-ベンチルオキシフェニルエチル基、4-アダマンチルオキシフェニルエチル基、3-アダマンチルオキシフェニルエチル基、2-アダマンチルオキシフェニルエチル基、4-イソボロニルオキシフェニルエチル基、3-イソボロニルオキシフェニルエチル基、2-イソボロニルオキシフェニルエチル基、あるいは、上記アルキルがメチル基、プロピル基、ブチル基等に置き換えたもの等が挙げられる。これらの置換基は、下記に示す置換基によって置換されていてもよい。

【0046】また、上記基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フェニル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0047】これらの置換基はさらに置換基を有してもよく、置換アリール基や置換アラルキル基の炭素数がこの範囲内であればよい。

【0048】一般式（A）で表される化合物の具体例としては、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル、n-ヘキシリビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、シクロヘキシリエチルビニルエーテル、フェノキシエチルビニルエーテル、シクロヘキシリフェノキシエチルビニルエーテル、4-カルボニルシクロヘキシリフェノキシエチルビニルエーテル、t-ブ

チルシクロヘキシルカルボニルオキシエチルビニルエーテル、シクロヘキシルチオエチルビニルエーテル、n-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチルビニルエーテル等があげられるが、実質的にポリマー中のフェノール性水酸基との間でアセタール化反応をおこすものであればよく、上記のものに限定されない。上記の中では、t-ブチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルが好ましく、t-ブチルビニルエーテルがより好ましい。

【0049】反応において用いられる、2種以上のアルキルビニルエーテル化合物の使用量は、フェノール性水酸基を有するポリマー中のフェノール性水酸基に対して、5モル%～95モル%を用いることが好ましく、より好ましくは10モル%～60モル%であり、更に好ましくは15モル%～50モル%である。

【0050】反応に用いられる有機溶媒としては、不活性溶媒であれば特に制限されないが、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート (PGMEA)、2-ヘプタノン、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。なかでも、PGMEA、2-ヘプタノンが好ましい。

【0051】反応溶媒は、フェノール性水酸基を有するポリマー100重量部に対して、通常100～1000重量部用いられる。

【0052】酸分解性ポリマー (a) は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。また、フェノール性水酸基を有するポリマーの分子量、組成比の異なる2種以上のフェノール性水酸基を有するポリマーから合成された酸分解性ポリマー (a) の組合せ、アセタール保護率の異なる2種以上の酸分解性ポリマーの組合せ等も感度、解像力、プロファイルその他のレジスト特性を発揮させるために選択することができる。

【0053】酸分解性ポリマー (a) の合成は、先に示した有機溶媒 (アセタール化反応に対して不活性な溶媒) にフェノール性水酸基を有するポリマーを溶解し、必要に応じて減圧蒸留等で系中の水分を除去し、2種以上のアルキルビニルエーテル化合物を添加する。2種以上のアルキルビニルエーテル化合物は、同時に添加してもよいし、順次に添加してもよい。アセタール化反応は、酸性触媒の添加により進行する。

【0054】上記酸性触媒は無機酸、有機酸の何れも用いることができる。有機酸は残留金属不純物が無いことから好ましく、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩等がより好ましい。

【0055】アセタール化反応を停止させる目的で、塩基化合物による中和を行うことが好ましい。この中和を行わないと、酸が残存しレジストの貯蔵安定性を損なう

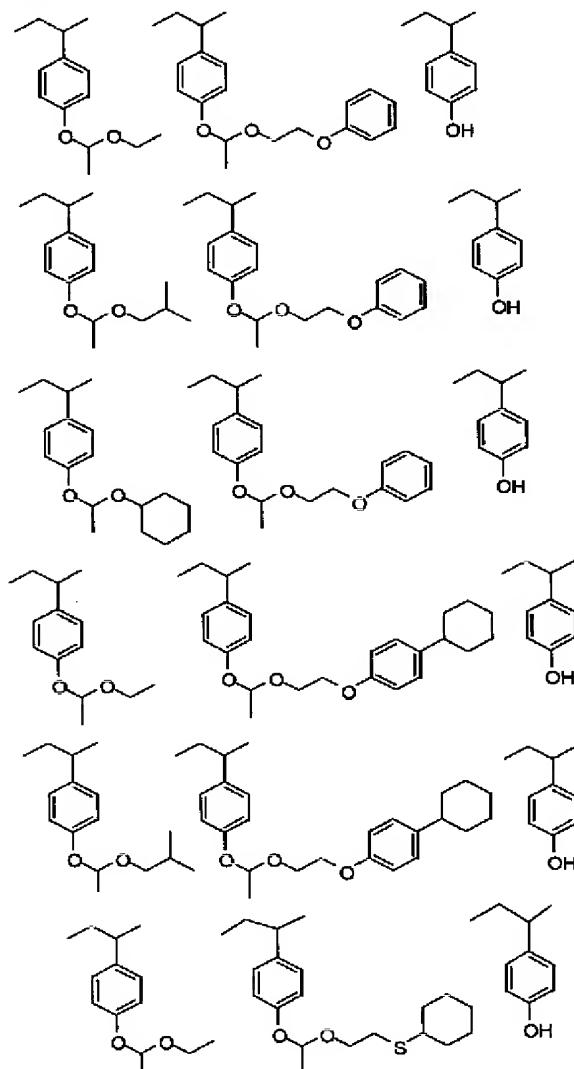
恐れがある。用いる塩基化合物としては、添加した触媒としての酸を中和し、水洗工程で塩が除去されればよく、特に限定されない。なかでも、有機塩基化合物は残留金属不純物が無いことから好ましく、具体的にはトリエチルアミン、トリメチルアミン、ピリジン、アミノピリジン、ピペラジン、イミダゾール等があげられ、トリエチルアミン、ピリジンが特に好ましい。

【0056】アセタール化反応を完了し、中和した後は、超純水等を用いて系中に残存している塩を除去することが好ましい。

【0057】一般式 (I)、(II) 及び (III) で表される繰り返し単位を有する酸分解性樹脂 (a) 具体例としては、以下のものが挙げられる。

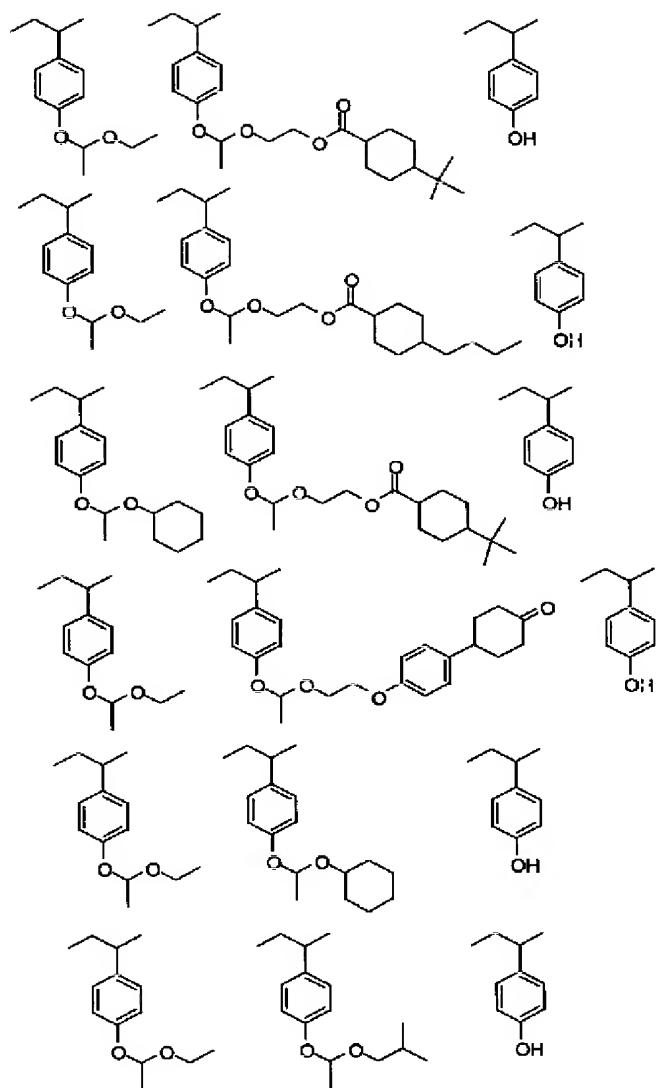
【0058】

【化4】



【0059】

【化5】

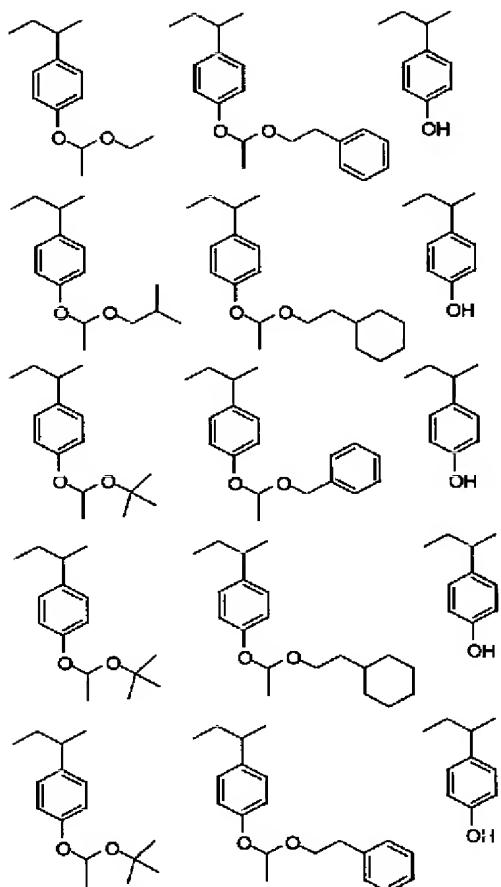


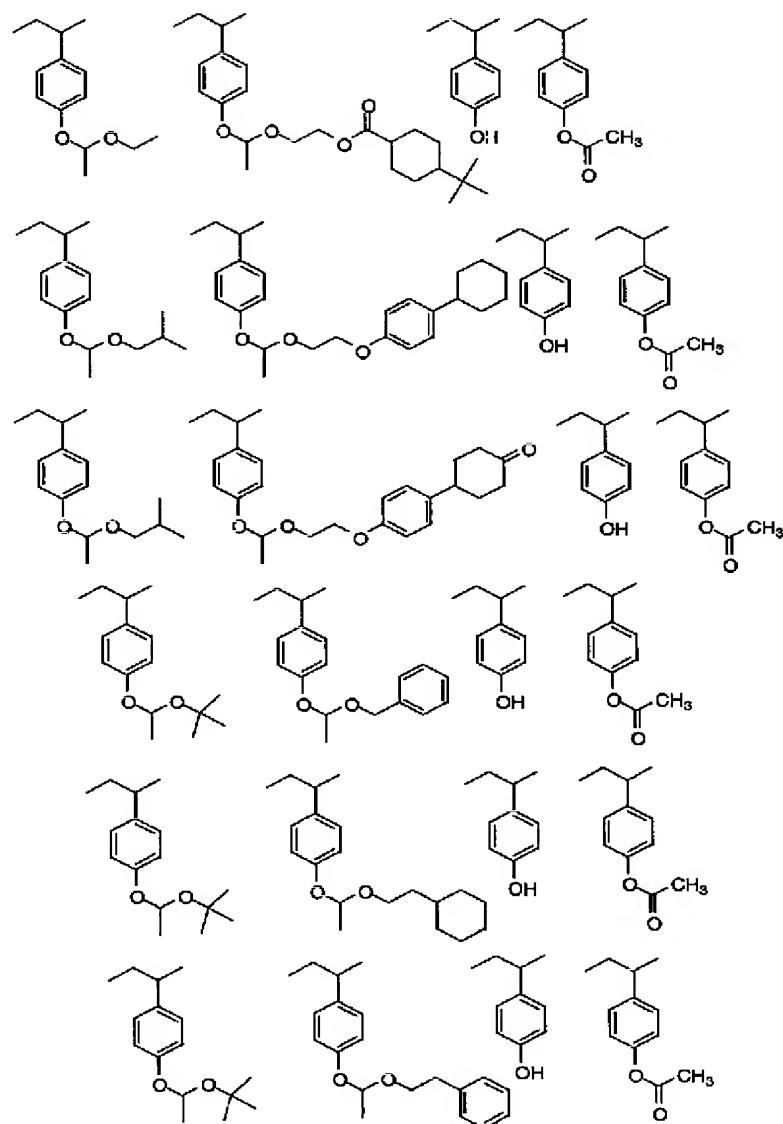
【0060】

【化6】

【0061】

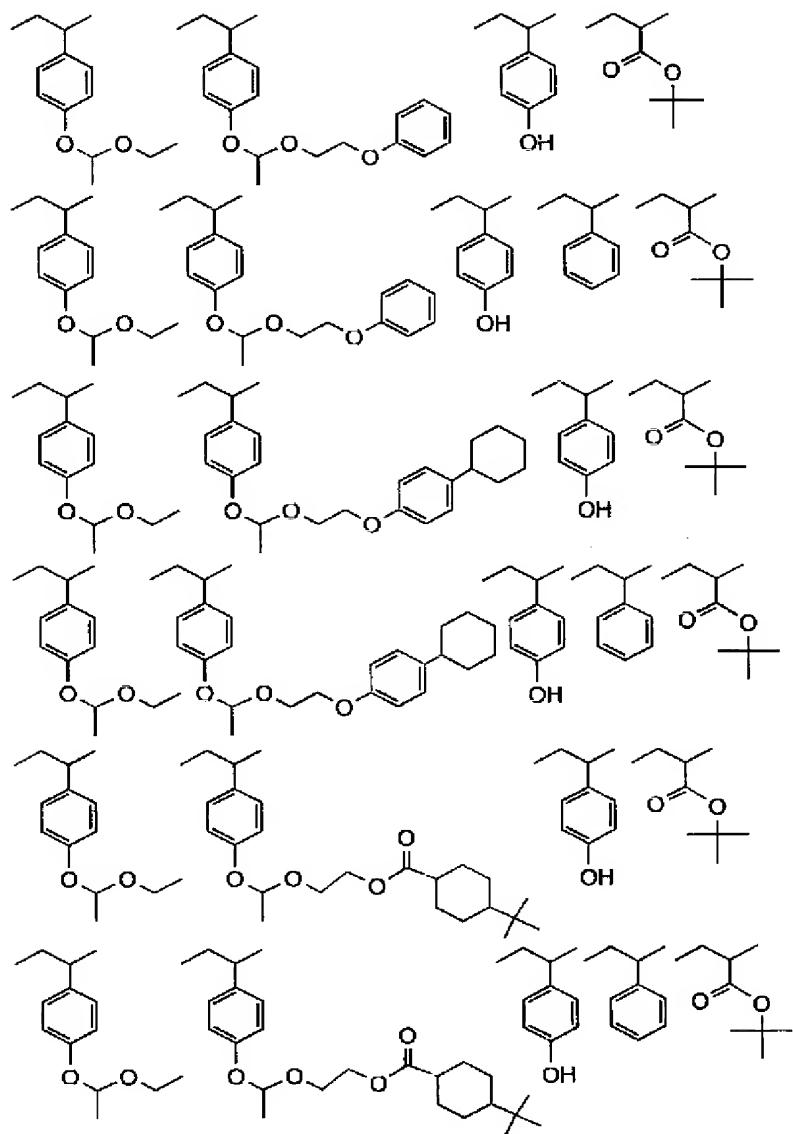
【化7】





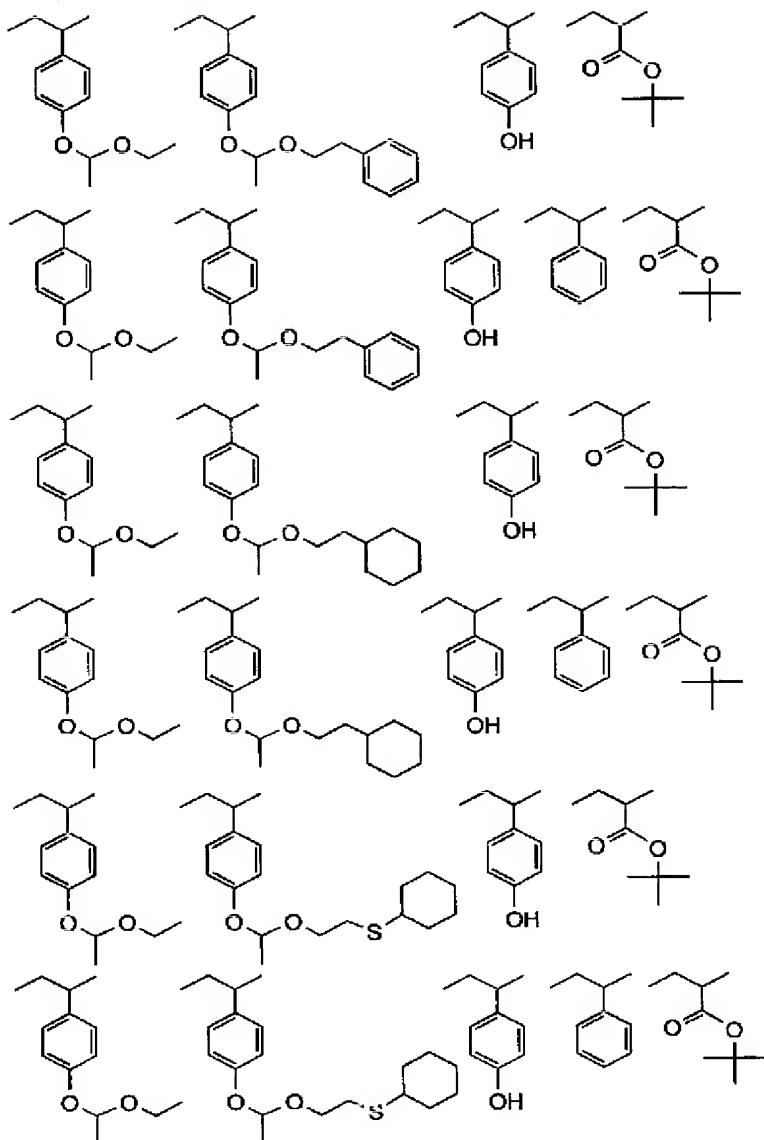
【0062】

【化8】



【0063】

【化9】



【0064】酸分解性ポリマー（a）の組成物中の含有量としては、該組成物の全固形分の重量に対して通常70～98重量%であり、好ましくは75～96重量%であり、より好ましくは80～96重量%である。（b）活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、「光酸発生剤（b）」ともいう）

【0065】本発明で使用される光酸発生剤（b）としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光）、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線またはイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0066】また、他の本発明に用いられる活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物として

は、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化合物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケトスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。

【0067】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物を用いることができる。

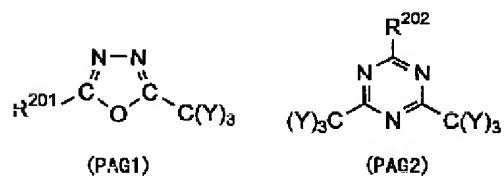
【0068】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D.H.R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号明細書、欧州特許第126,712号明細書等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0069】上記活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG 1) で表されるオキサゾール誘導体または一般式 (PAG 2) で表される S-トリアジン誘導体。

〔0070〕

【化 10】

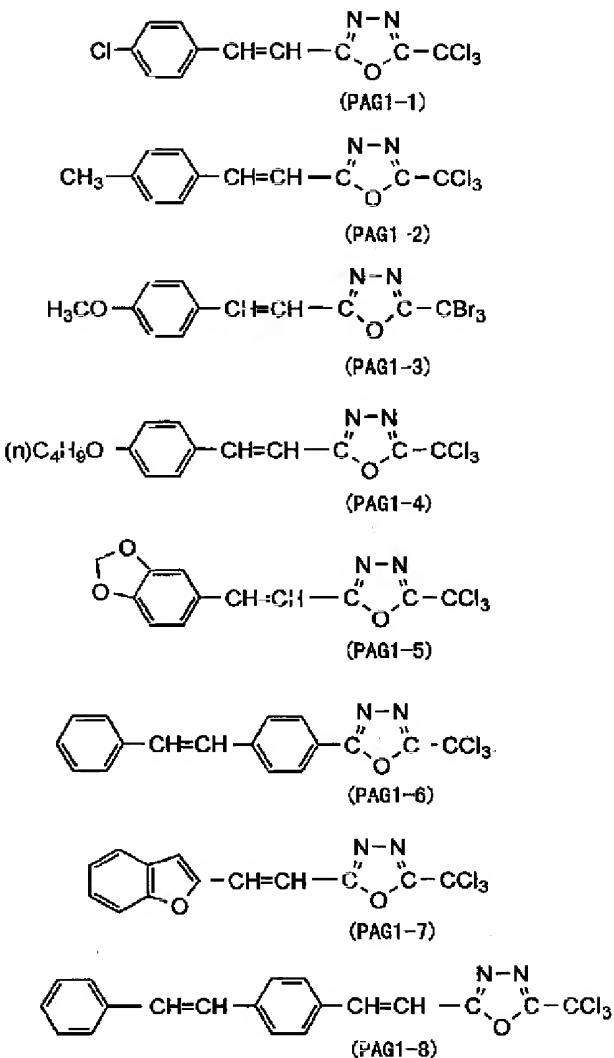


【0071】式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。

【0072】具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

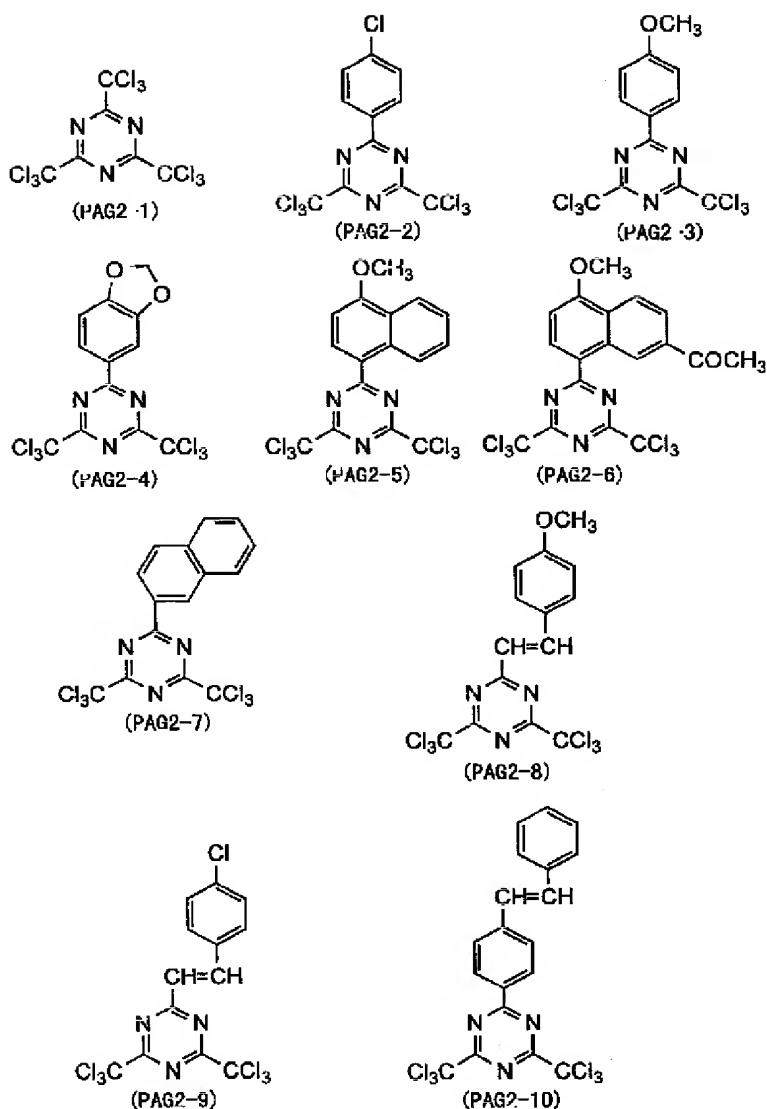
[0073]

[化1.1]



【0074】

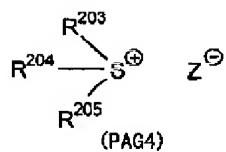
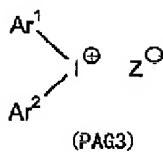
【化12】



【0075】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0076】

【化13】



【0077】ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

【0078】 Z^\ominus は対アニオンを示し、例えば BF_4^\ominus 、

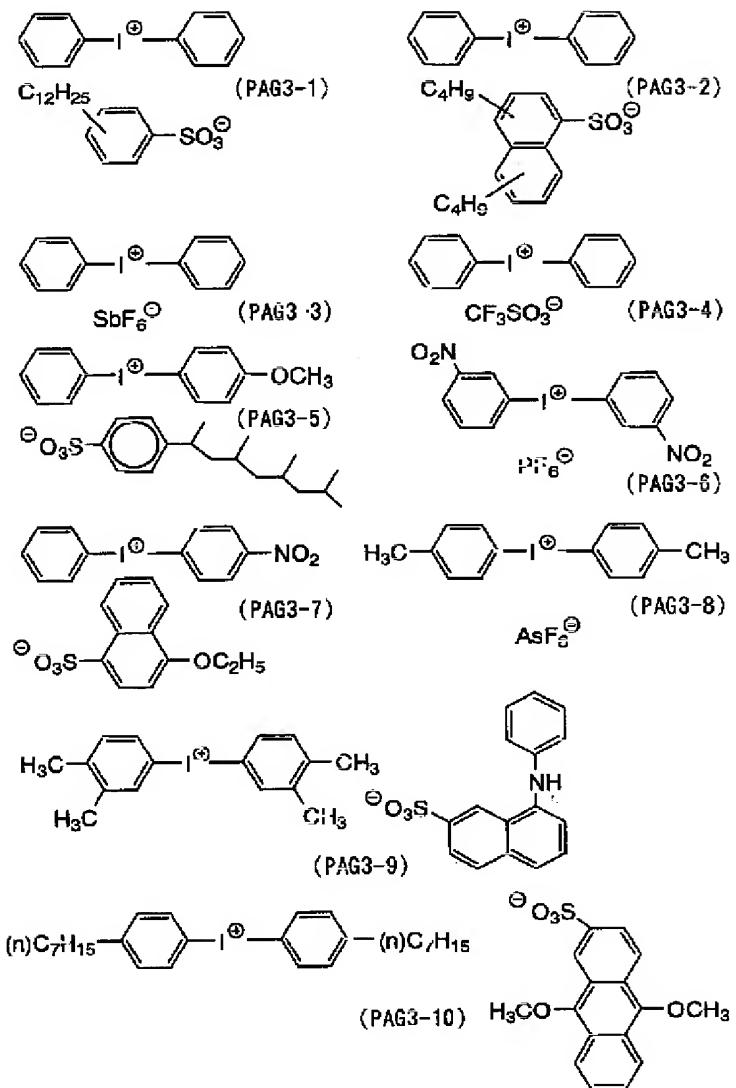
AsF_6^\ominus 、 PF_6^\ominus 、 SbF_6^\ominus 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^\ominus 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^\ominus$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペントフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0079】また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの 2 つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0080】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

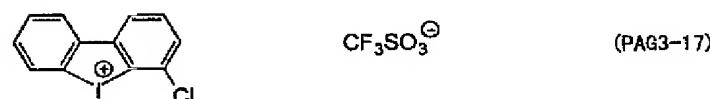
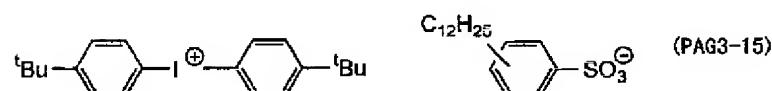
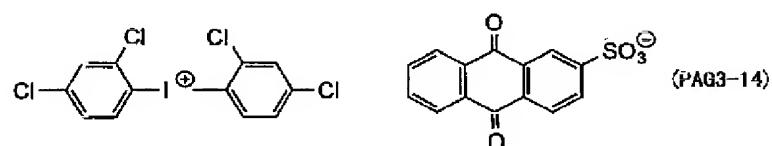
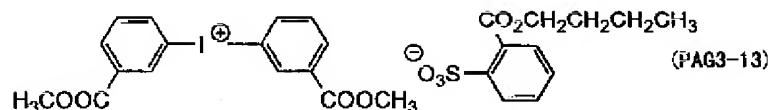
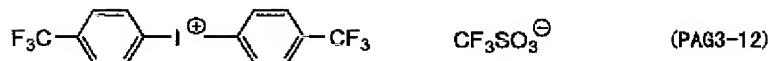
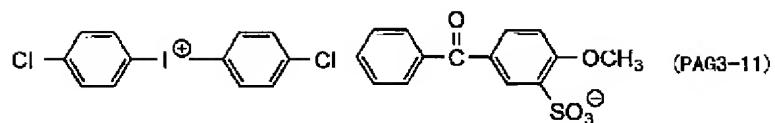
【0081】

【化14】



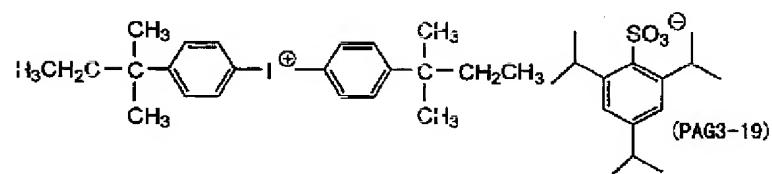
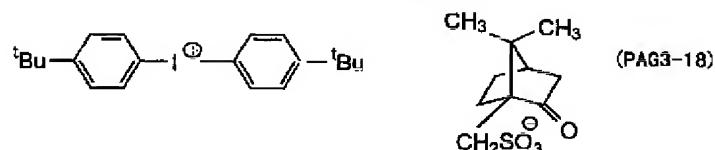
【0082】

【化15】



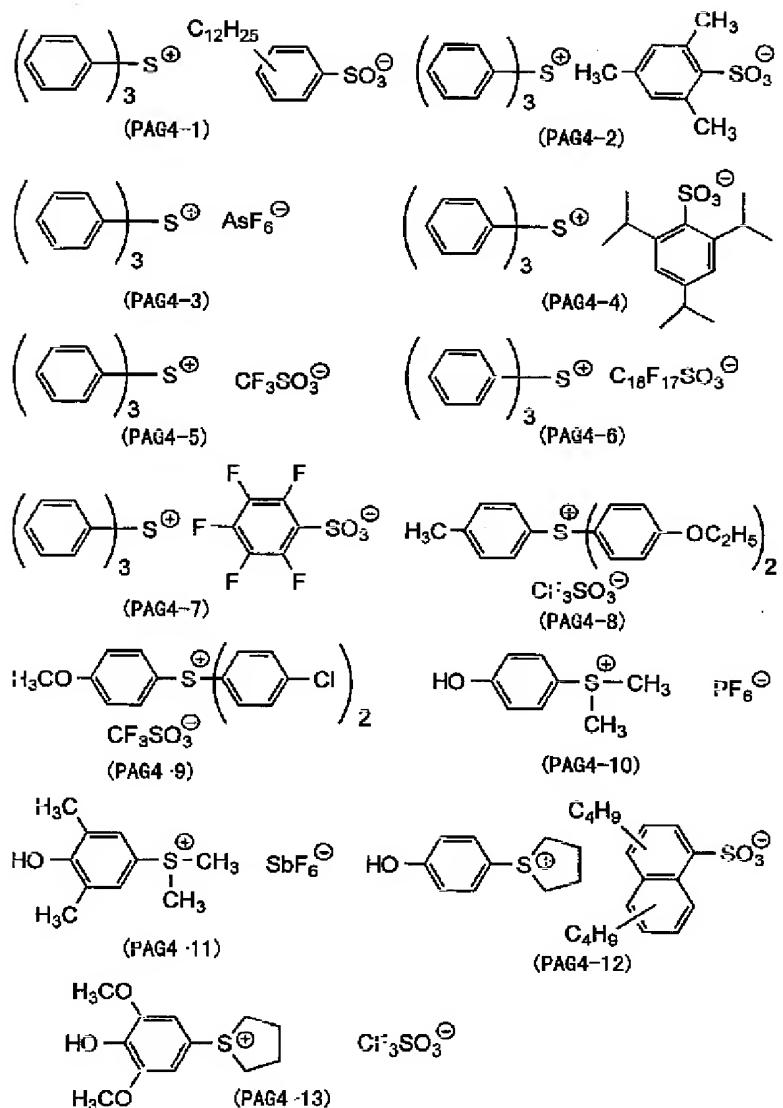
【0083】

【化16】



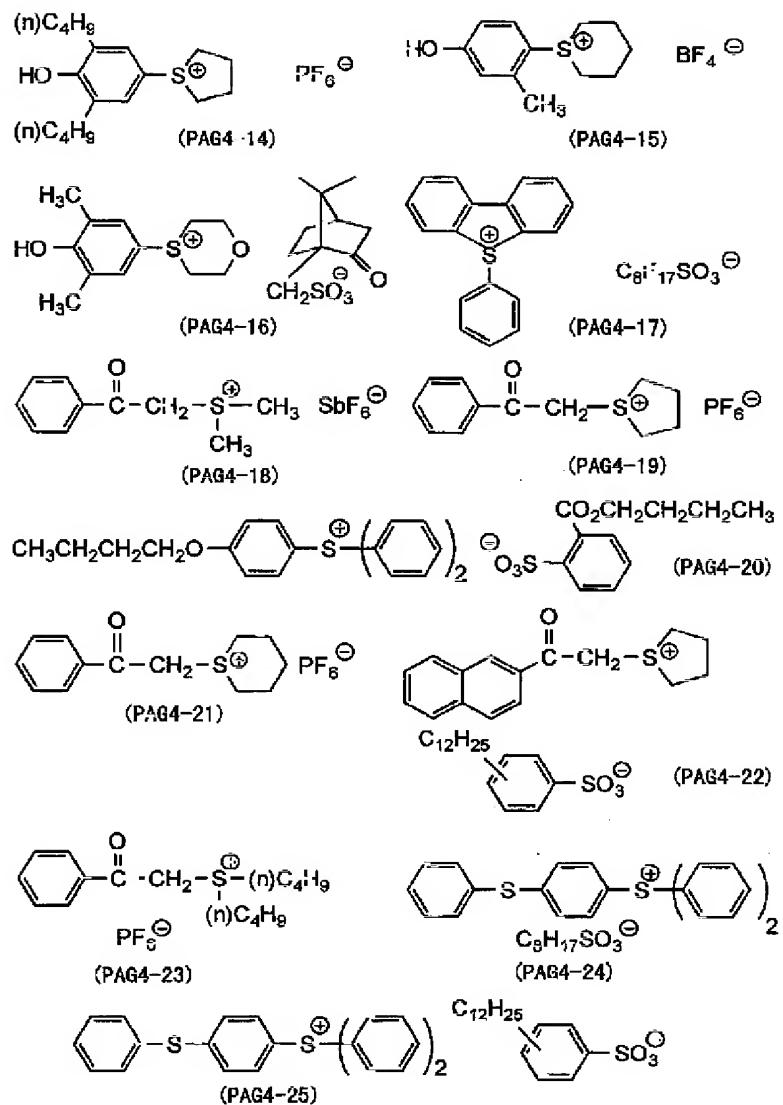
【0084】

【化17】



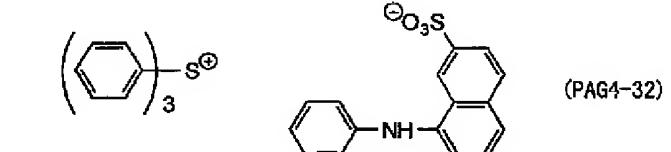
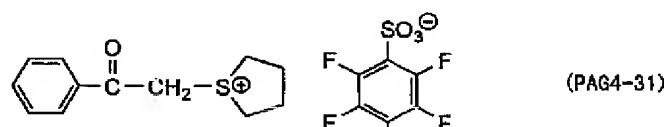
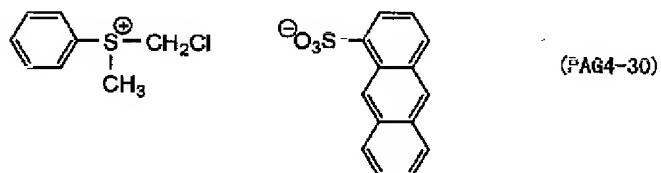
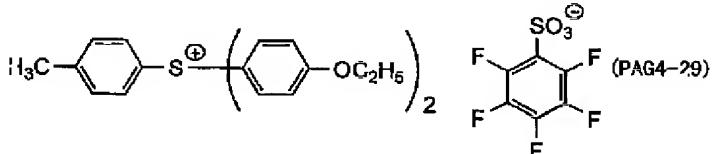
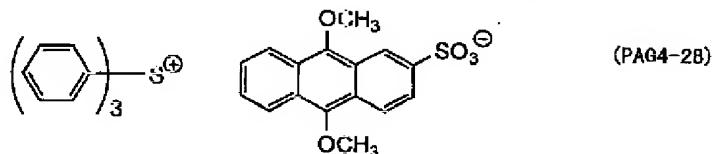
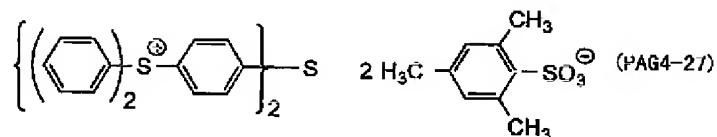
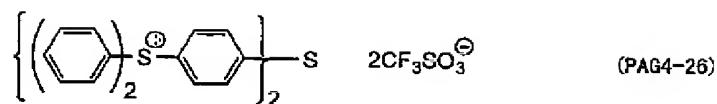
【0085】

【化18】



【0086】

【化19】

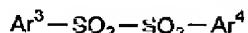


【0087】一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J.W.Knapczyk et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al., J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethas et al., Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al., J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号明細書及び同4,247,473号明細書、特開昭53-101,331号公報等に記載の方法により合成することができる。

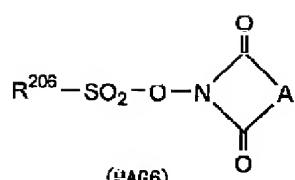
【0088】(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0089】

【化20】



(PAG5)

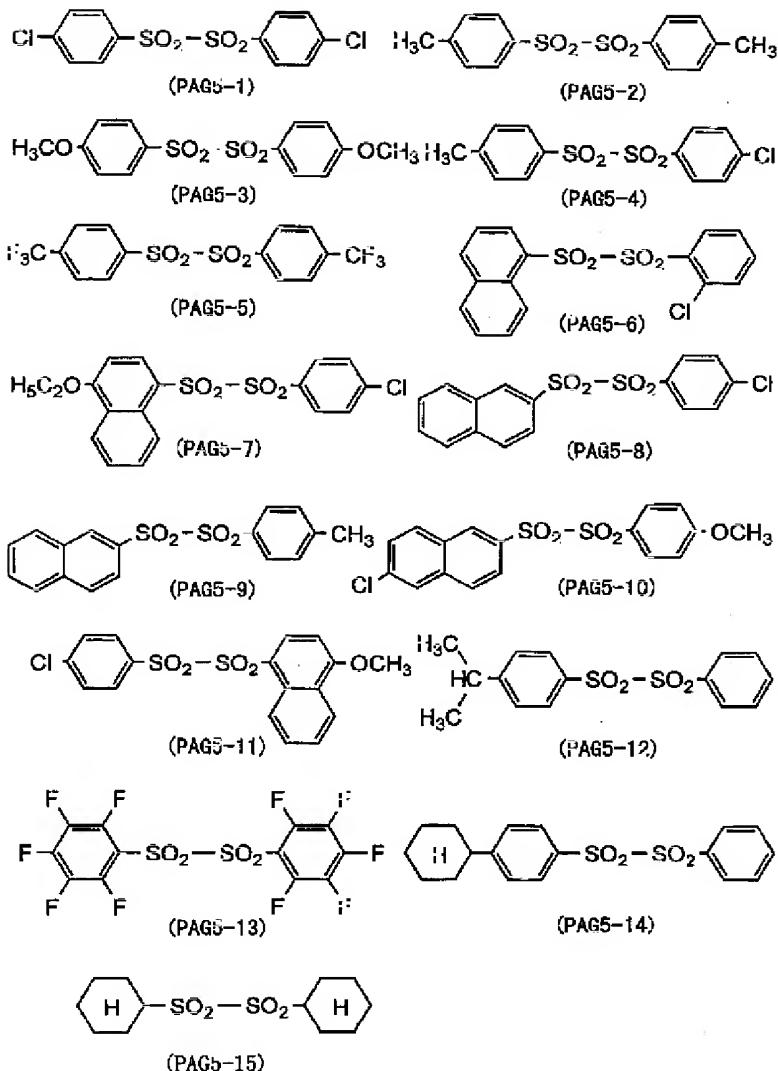


【0090】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【0091】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

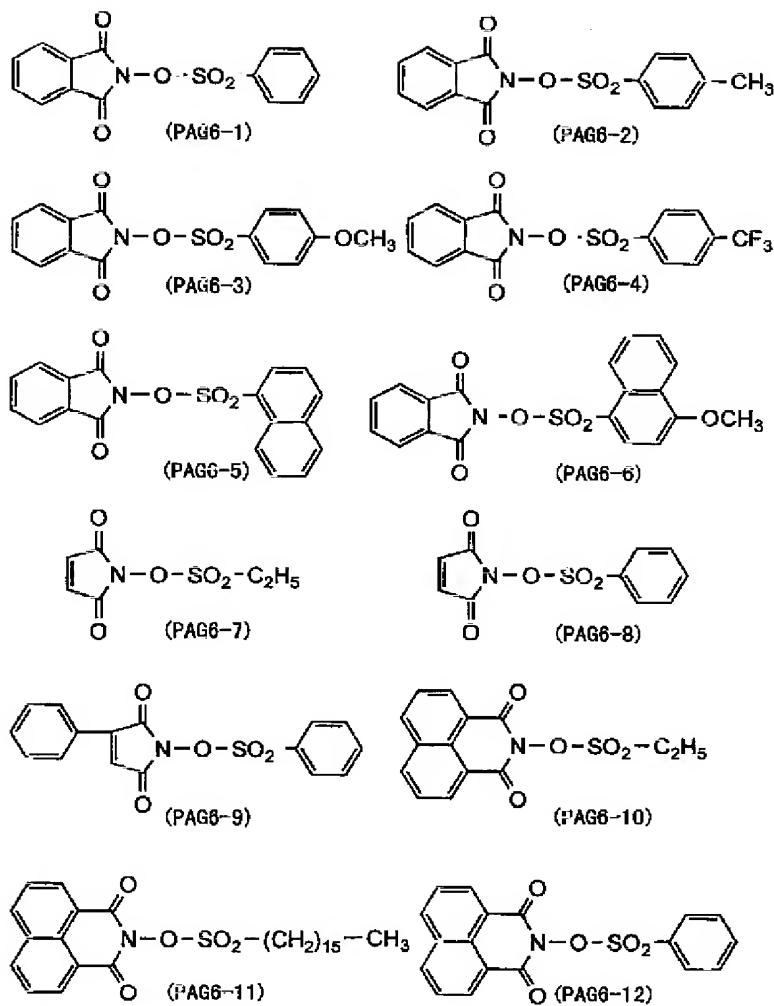
【0092】

【化21】



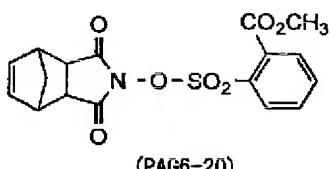
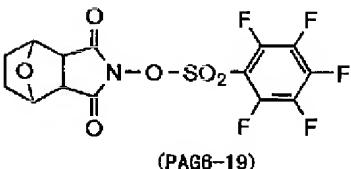
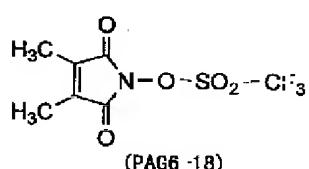
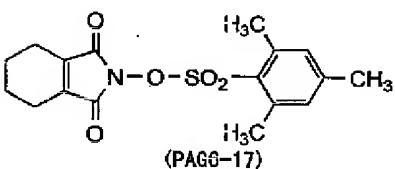
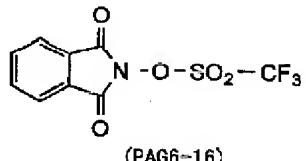
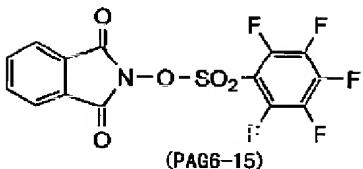
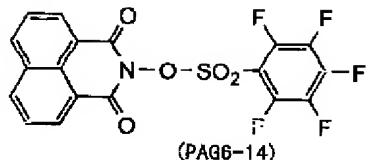
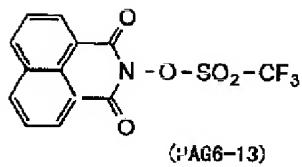
【0093】

【化22】



【0094】

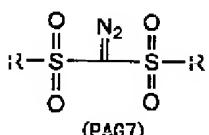
【化23】



【0095】(4) 下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【0096】

【化24】

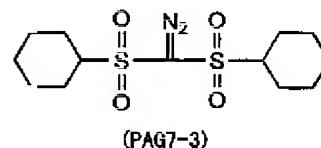
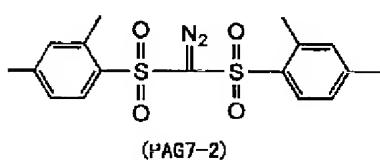
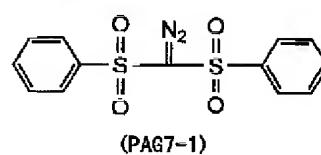


【0097】ここでRは、直鎖、分岐または環状アルキル基、あるいは置換していてよいアリール基を表す。

【0098】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0099】

【化25】



【0100】これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.001~40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01~20重量%、更に好ましくは0.1~5重量%の範囲で使用される。活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス(特にマーク)マージンが狭くなり好ましくない。

【0101】(c) 溶剤

本発明の組成物は、上記各成分及び後述する任意成分を

溶解する機溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、アーブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましい。これらの有機溶剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0102】上記の中でも、好ましい有機溶剤としては2-ヘプタノン、アーブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0103】(本発明に使用されるその他の成分) 本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、樹脂成分として前記酸分解性ポリマー(a)以外に酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂を配合することができ、これにより感度が向上する。

【0104】酸分解基を含有していないアルカリ可溶性樹脂(以下単に「アルカリ可溶性樹脂」という)は、アルカリに可溶な樹脂であり、ポリヒドロキシスチレン、ノボラック樹脂及びこれらの誘導体を好ましくあげることができる。またp-ヒドロキシスチレン単位を含有する共重合樹脂もアルカリ可溶性であれば用いることができる。

【0105】なかでも、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-/m-ヒドロキシスチレン)共重合体、ポリ(p-/o-ヒドロキシスチレン)共重合体、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン)共重合体が好ましく用いられる。更にポリ(4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン)、ポリ(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルスチレン)の様なポリ(アルキル置換ヒドロキシスチレン)樹脂、上記樹脂のフェノール性水酸基の一部がアルキル化またはアセチル化された樹脂もアルカリ可溶性であれば好ましく用いられる。

【0106】更に、上記樹脂のフェノール核の一部(全フェノール核の30mol%以下)が水素添加されてい

る場合は、樹脂の透明性が向上し、感度、解像力、プロファイルの矩形形成の点で好ましい。

【0107】本発明において、上記酸分解性基を含有しないアルカリ可溶性樹脂の組成物中の添加量としては、組成物の固形分の全重量に対して、好ましくは2~60重量%であり、より好ましくは5~30重量%である。

【0108】本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解促進化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0109】本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、(d) フッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子、シリコン原子の両方を含む界面活性剤)を含有することができる。

【0110】これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号、米国特許第5405720, 5360692, 5529881, 5296330, 5436098, 5576143, 5294511, 5824451号公報記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

【0111】使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フローラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル社製)等のフッ素系界面活性剤またはシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0112】これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量%当たり、通常0.01重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。

【0113】これらの界面活性剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

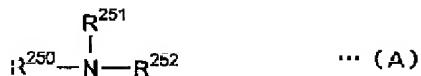
【0114】本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、(e) 塩基性化合物、より好ましくは有機塩基性化合物を用いることができる。これにより、保存時の安定性向上及びP E D (Post Exposure Delay)による線巾変化が少なくなるため好ましい。

【0115】本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ま

しい化学的環境として、下記式 (A) ~ (E) 構造を挙げることができる。

【0116】

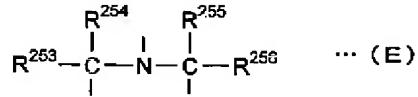
【化26】



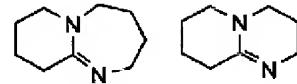
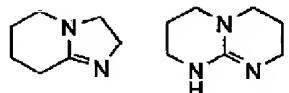
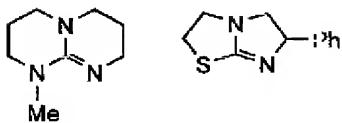
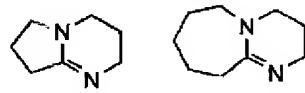
【0117】ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹及びR²⁵²は、同一または異なり、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアミノアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基または炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここでR²⁵¹とR²⁵²は互いに結合して環を形成してもよい。

【0118】

【化27】



【0119】式中、R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵及びR²⁵⁶は、同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基を示す。



【0126】上記の中でも、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナー-5-エンが特に好ましい。

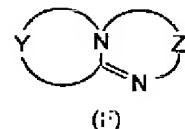
【0127】一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物としては、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-

【0120】更に好ましい化合物は、窒素含有環状化合物あるいは一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物である。

【0121】窒素含有環状化合物としては、多環構造であることがより好ましい。窒素含有多環環状化合物の好ましい具体例としては、下記一般式 (F) で表される化合物が挙げられる。

【0122】

【化28】

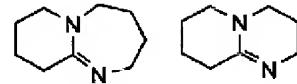
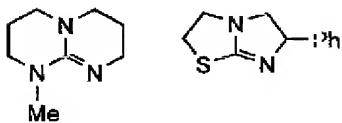


【0123】式 (F) 中、Y、Zは、各々独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよく、置換してもよい直鎖、分岐、環状アルキレン基を表す。

【0124】ここで、ヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数2~10個が好ましく、より好ましくは2~5個のものである。アルキレン基の置換基としては、炭素数1~6個のアルキル基、アリール基、アルケニル基の他、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基が挙げられる。更に、一般式 (F) で示される化合物の具体例としては、下記に示す化合物が挙げられる。

【0125】

【化29】



1-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、トリメチ

ルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール、メチルジフェニルイミダゾール等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0128】これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。塩基性化合物の使用量は、組成物(固形分)100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。0.001重量部未満では上記効果が得られない。一方、10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0129】本発明で使用できる現像液に対する溶解促進性化合物としては、フェノール性水酸基を2個以上、またはカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の低分子化合物である。カルボキシ基を有する場合は上記と同じ理由で脂環族または脂肪族化合物が好ましい。

【0130】これら溶解促進性化合物の好ましい添加量は、本発明におけるポリマーに対して2~50重量%であり、更に好ましくは5~30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0131】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号公報、特開平2-28531号公報、米国特許第4916210号明細書、欧州特許第219294号明細書等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。

【0132】フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0133】レゾルシン、フロログルシン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトシーピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2,4,2',4'-ビフェニルテトロール、4,4'-チオビス(1,3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルфон、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1,2,2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1,2-トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)

プロパン、2,2,5,5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を挙げることができる。

【0134】好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

【0135】露光による酸発生率を向上させる為、さらに下記に挙げるような光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、 p , p' -テトラメチルジアミノベンゾフェノン、 p , p' -テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9,10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル- p -ニトロアニリン、 p -ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン1,2-ベンズアヌスラキノン、3-メチル-1,3-ジアザ-1,9-ベンズアヌスロン、ジベンザルアセトン、1,2-ナフトキノン、3,3'-カルボニルビス(5,7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるが、これらに限定されるものではない。

【0136】また、これらの光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0137】本発明においては、上記フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエー

テル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

【0138】これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量%当たり、通常、2重量%以下、好ましくは1重量%以下である。

【0139】これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0140】本発明に係わるポジ型フォトレジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーダー等の適当な塗布方法により塗布した後プリベークを行い、所定のマスクを通して露光し、ポストベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0141】本発明のポジ型フォトレジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

【0142】更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0143】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0144】合成例1（フェノール性水酸基を有するポリマー：樹脂R-1の合成）

p-アセトキシスチレン32.4g（0.2モル）をメタノール120mLに溶解し、窒素気流下攪拌し、60°Cにてアゾビスイソブチルニトリル（AIBN）0.033gを添加し、12時間攪拌を続けて重合を行った。反応液に希塩酸を添加してアセトキシ基を切断した後減圧蒸留により揮発分を留去した。得られた樹脂を再度メタノール150mLに溶解し、大量の水に添加して白色のポリマーを得た。このポリマーを再度メタノールに溶解し大量の水に添加する操作を3回繰り返し、得られた樹脂を真空乾燥器中60°Cで24時間乾燥し、ポリ（p-ヒドロキシスチレン）（樹脂R-1）を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は15,000であった。

【0145】合成例2（フェノール性水酸基を有するポリマー：樹脂R-2の合成）

定法に従って、脱水、蒸留精製したp-tert-ブトキシスチレンモノマー35.25g（0.2モル）及びp-tert-ブチルスチレン2.42g（0.0151モル）をテトラヒドロフラン100mLに溶解した。窒素気流及び攪拌下、83°Cにてアゾビスイソブチルニトリル（AIBN）0.033gを3時間おきに3回添加し、最後に更に6時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン1200mLに投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、テトラヒドロフラン150mLに溶解した。これに4N塩酸を添加し、6時間加熱還流することにより加水分解させた後、5Lの超純水に再沈し、この樹脂を沪別し、水洗、乾燥した。更にテトラヒドロフラン200mLに溶解し、5Lの超純水に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で60°C、24時間乾燥し、ポリ（p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン）共重合体（樹脂R-2）を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は10,000であった。

【0146】合成例3（フェノール性水酸基を有するポリマー：樹脂R-3の合成）

p-ヒドロキシスチレン40g（0.33モル）、アクリル酸tert-ブチル10.7g（0.08モル）をジオキサン50gに溶解しアゾビスイソブチルニトリル（AIBN）8gを加えて、窒素気流下60°Cにて8時間加熱攪拌を行った。反応液を1200mLのヘキサンに投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、アセトンに溶解し、5Lの超純水に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で60°C、24時間乾燥し、ポリ（p-ヒドロキシスチレン/tert-ブチルアクリレート）共重合体（樹脂R-3）を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は21,000であった。

【0147】合成例4（酸分解性ポリマー（a）：ポリ

マーB-1の合成)

日本曹達(株)製のポリ(p-ヒドロキシスチレン)(樹脂R-4)(分子量10000)50gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)240gに溶解し、この溶液を60℃、20mmHgまで減圧して約40gの溶剤を系中に残存している水と共に留去した。20℃まで冷却し、エチルビニルエーテル6.1g、別途合成したシクロヘキシルフェノキシエチルビニルエーテル4.0gとパラトルエンスルホン酸0.02gを添加し、室温にて1時間攪拌した。その後、トリエチルアミン0.02gを添加して中和し、酢酸エチル240g、水140gにより抽出操作を3回行

った。得られたポリマーをB-1とした。

【0148】合成例5～13(酸分解性ポリマー)

(a) : ポリマーB-2～B-10の合成)

表1に示すフェノール性水酸基を有するポリマー(幹ポリマー)、2種の各々のアルキルビニルエーテルを用いた以外は合成例4と同様にして酸分解性ポリマーを合成し、得られたポリマーをB-2～B-10とした。また、比較例用樹脂(C-1)を、アルキルビニルエーテルを表1に記載の1種のみを用いる以外は、上記と同様にして合成した。

【0149】

【表1】

表1

合成例	酸分解性 ポリマー	幹ポリマー (50g)	アルキルビニル エーテル 1 ()内g	アルキルビニル エーテル 2 ()内g
5	B-2	R-1	エチルビニル エーテル(6.1g)	シクロヘキシルフェノキシエチルビニル エーテル(9.6g)
6	B-3	R-2	エチルビニル エーテル(6.1g)	4-アリルシクロヘキシルカーボニルオキシエチルビニル エーテル(12.1g)
7	B-4	R-3	エチルビニル エーテル(6.1g)	シクロヘキシルエチルビニル エーテル(11.3g)
8	B-5	R-1	イソアリルビニル エーテル(6.1g)	シクロヘキシルオキシエチルビニル エーテル(13.5g)
9	B-6	R-2	エチルビニル エーテル(6.1g)	4-アリルシクロヘキシルカーボニルオキシエチルビニル エーテル(9.7g)
10	B-7	R-3	イソアリルビニル エーテル(6.1g)	フェノキシエチルビニル エーテル(7.8g)
11	B-8	R-4	エチルビニル エーテル(6.1g)	4-カルボニルシクロヘキシルフェノキシエチルビニル エーテル(8.8g)
12	B-9	R-4	イソアリルビニル エーテル(7.1g)	ヘキシルビニル エーテル(9.1g)
13	B-10	R-4	エチルビニル エーテル(6.1g)	シクロヘキシルビニル エーテル(8.8g)
比較例 用樹脂	C-1	R-4	エチルビニル エーテル(8.5g)	—

【0150】上記酸分解性ポリマーB-1～B-10及びC-1の各溶液を、PGMEA中の固体分濃度が20重量%となるように調整して、下記実施例及び比較例に用いた。

【0151】実施例1～12、比較例1(ポジ型フォトレジスト組成物の調製と評価)

下記表2に示す各成分をPGMEA8.4gに溶解し、0.1μmのフィルターで沪過してポジ型フォトレジスト組成物を調製した。酸分解性ポリマーは全てPGMEA30%溶液をそれぞれ7.66g用いた。

【0152】

【表2】

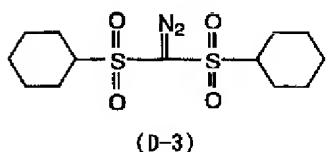
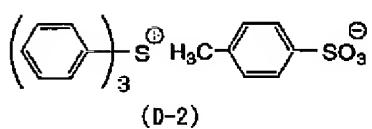
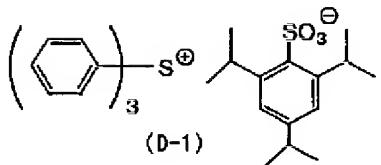
表2

	酸分解性 ホリマー	光酸発生剤 ()内g	界面活性剤	塩基性化合物 ()内g
実施例1	B-1	D-1(0.04g) D-3(0.06g)	F-1	DBN(0.01g)
実施例2	B-2	D-2(0.11g)	F-1	DBN(0.01g)
実施例3	B-3	D-3(0.10g)	F-2	DBN(0.01g)
実施例4	B-4	D-1(0.09g)	F-1	DBN(0.01g)
実施例5	B-5	D-2(0.10g)	F-2	DMAP(0.02g)
実施例6	B-6	D-1(0.10g)	F-1	トリオクチルアミン (0.01g)
実施例7	B-7	D-2(0.11g)	F-2	DMAP(0.02g)
実施例8	B-8	D-1(0.04g) D-3(0.06g)	F-1	DBN(0.01g)
実施例9	B-9	D-2(0.11g)	F-1	トリオクチルアミン (0.01g)
実施例10	B-10	D-1(0.10g)	F-1	DMAP(0.02g)
実施例11	B-1	D-1(0.04g) D-3(0.06g)	—	DBN(0.01g)
実施例12	B-1	D-1(0.10g)	—	—
比較例1	C-1	D-1(0.10g)	F-1	DBN(0.01g)

界面活性剤の量は、全てレジスト溶液に対して100 ppm。

【0153】

【化30】



【0154】界面活性剤として用いた「F-1」はメガファックR08（大日本インキ化学工業（株）製）、「F-2」はトロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）を示す。

【0155】また、塩基性化合物として用いた「DBN」は1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、「DMAP」は4-N,N-ジメチルアミノピリジンを示す。

【0156】このポジ型フォトレジスト組成物を、スピンコーラーを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハー上に均一に塗布し、120°Cで90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.4 μm

のレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、KrFエキシマレーザーステッパー（NA: 0.63）を用い透過率6%のハーフトーンコンタクトホール用マスクを使用してパターン露光し、露光後すぐに90°Cで90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液で23°C、60秒間現像し、30秒間純水にてリノスした後乾燥した。

【0157】得られたパターンを走査型電子顕微鏡にて観察し、下記のようにレジストの性能を評価した。

【0158】感度は、マスク上の径0.22 μmのコンタクトホールが径0.18 μmのパターンを与える最小露光エネルギー（最小露光量）で決定した。

【0159】限界解像力は、この最小露光量で解像できる限界解像力（コンタクトホール径: μm）で表した。

【0160】現像欠陥については、6インチシリコンウエハー上にポジ型フォトレジスト組成物を塗布し、上記と同様に露光、現像し、得られたパターン上の現像欠陥に対応する異物の数を測定し、現像欠陥の数が非常に少ないものを○、少ないものを○、多いものを×とした。

【0161】リニアリティは、マスクパターンがどの程度忠実に転写されるかを表す。マスクパターン（マスク上のコンタクトホール径）を横軸に、パターン転写サイズ（得られたコンタクトホール径）を縦軸にした場合、傾きが1に近いほどリニアリティが高いことを表す。

【0162】ドライエッチング耐性：シリコンウエハー上にポジ型フォトレジスト組成物を塗布し、ベイクし、DES-215R活性イオンエッチャードをプラズマシステムとして用いてエッチングした。エッチング条件は、150W、10°C、20mm Torr、使用ガスは10

scm酸素ガスと40scmCF₄ガスの混合ガスであった。エッティング速度は、同条件下でエッティングしたノボラックベースのレジストの値を1.00とし、その相対値にて評価した。数値が1.0に近づいているも

のが良好なものとなる。結果を表3に示した。

【0163】

【表3】

表3

	限界解像力 (μ m)	現像欠陥	リニアリティ	ドライエッティング 耐性	感度 (mJ/cm ²)
実施例1	0.14	◎	1.03	1.07	4.7
実施例2	0.15	◎	1.02	1.06	4.9
実施例3	0.14	◎	1.04	1.06	4.6
実施例4	0.14	◎	1.03	1.05	4.8
実施例5	0.15	◎	1.02	1.06	4.8
実施例6	0.15	◎	1.02	1.06	4.6
実施例7	0.14	◎	1.04	1.05	4.7
実施例8	0.14	◎	1.03	1.06	4.7
実施例9	0.15	◎	1.03	1.05	4.6
実施例10	0.14	◎	1.04	1.07	4.9
実施例11	0.15	◎	1.19	1.06	4.8
実施例12	0.14	◎	1.21	1.07	4.9
比較例1	0.17	○	1.28	1.35	7.3

【0164】上記表3に示すように、本発明に係わるポジ型フォトレジスト組成物は、限界解像力に優れ、現像欠陥が非常に少なく、且つリニアリティ、ドライエッティング耐性が良好である。

成物は、上記一般式(I)、(II)及び(III)で表される繰り返し単位を有する酸分解性ポリマー(a)を含有することにより、優れた限界解像力を有し、現像欠陥が非常に少なく、且つリニアリティ、ドライエッティング耐性が良好である。

【0165】

【発明の効果】本発明に係わるポジ型フォトレジスト組

フロントページの続き

(51) Int.C1.7	識別記号	F I	(参考)
C 0 8 L 25/18		C 0 8 L 25/18	
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
	5 0 4		5 0 4
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA09 AB16 AC04 AD03
BE00 BE07 BE10 BF15 BG00
CB45 CC04 CC20 FA17
4J002 BC121 ER028 EU008 EU048
EU078 EU118 EU128 EU138
EU186 EU216 EU238 EV216
EV236 EV256 EV296 EV318
EX007 FD206 FD208 FD317
GP03
4J100 AB02T AB07P AB07Q AB07R
AB07S AL03S BA02P BA02Q
BA03R BA11Q BA15Q BA15S
BA51Q BC04P BC04Q BC43Q
CA03 CA05 CA06 JA38